

УДК 547.34

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА БИС{[2-(4-*трет*-БУТИЛ)ФЕН]ЭТИЛ}ФОСФИНСУЛЬФИДА

© 2010 Н.К. Гусарова^{1*}, С.Ф. Малышева¹, Н.А. Белогорлова¹, О.Н. Кажева²,
А.Н. Чехлов², Г.Г. Александров³, О.А. Дьяченко², Л.М. Синеговская¹, Б.А. Трофимов¹

¹Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

²Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Статья поступила 21 июня 2009 г.

Неизвестный ранее бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил}фосфинсульфид получен с высоким выходом из 4-*трет*-бутилстирола, красного фосфора и элементной серы. Методами РСА, спектроскопии мультядерной ЯМР, ИК и УФ установлено, что атом фосфора в молекуле бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил}фосфинсульфида четырехкоординирован (независимо от фазового состояния вещества: кристалл, раствор). На примере фосфорилирования ацетилена бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил}фосфинсульфидом в системе КОН—ДМСО показано, что эта реакция протекает по схеме диприсуоединения с участием фосфорцентрированных нуклеофилов.

Ключевые слова: фосфинсульфид, четырехкоординированный атом фосфора, таутомерное равновесие, РСА, спектральные методы, фосфорцентрированные нуклеофилы.

ВВЕДЕНИЕ

Вторичные фосфинсульфиды относятся к ключевым РН-аддендам. Они легко присоединяются к алкенам [1—6], алкинам [2, 4, 7—9], альдегидам [10—13], кетонам [10, 11], образуя третичные фосфинсульфиды, включая функциональные и ненасыщенные, — перспективные лиганды для конструирования металлокомплексных катализаторов [14—18], прекурсоры наноструктурированных полупроводников и специальные растворители (стабилизаторы наносистем) [19, 20], эффективные экстрагенты благородных металлов и трансурановых элементов [21, 22], антипирены для придания негорючести полимерным материалам [23].

Имеются патентные данные об использовании дифенилфосфинсульфида при создании фототермографических эмульсий [24].

Однако до недавнего времени вторичные фосфинсульфиды оставались труднодоступными соединениями, поскольку традиционные методы их синтеза, основанные на токсичных галогенидах фосфора, трудоемки и не отвечают современным экологическим требованиям. Например, дифенилфосфинсульфид (который ранее наиболее широко использовался для развития химии вторичных фосфинсульфидов) получают в три стадии по следующей схеме: взаимодействие трихлорида фосфора с хлорбензолом и металлическим натрием, приводящее к трифенилфосфину, его дальнейшее расщепление металлическим литием до дифенилфосфина и окисление последнего элементной серой.

Недавно был предложен удобный метод синтеза из стирола, красного фосфора и элементной серы бис(2-фенэтил)фосфинсульфида (**1**) — представителя редкого класса фосфинсульфидов, объединяющего в органическом заместителе как алифатический, так и ароматический фрагменты (схема 1) [3].

* E-mail: gusarova@irioch.irk.ru

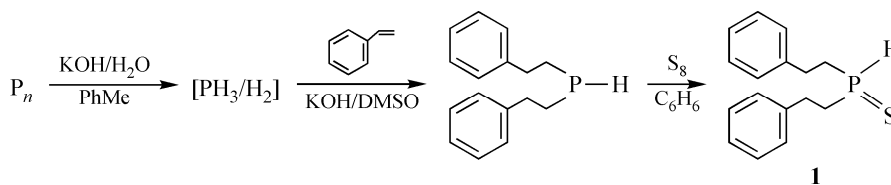


Схема 1

В настоящее время на основе доступного фосфинсульфида **1** получена новая важная информация о химии вторичных фосфинсульфидов [3, 4, 6—9, 12—14].

Цель настоящего исследования — разработка с использованием 4-*tert*-бутилстирола, красного фосфора и элементарной серы эффективного метода синтеза не известного ранее бис{[2-(4-*tert*-бутил)фен]этил}фосфинсульфида (**2**) — высокореакционноспособного строительного блока для направленного получения третичных фосфинсульфидов со стерически объемными заместителями (востребованных лигандов для дизайна специальных катализаторов [15—17]). Известно, что амбидентные вторичные фосфинсульфиды могут существовать в двух таутомерных формах [3, 25] (схема 2) и участвовать в реакциях либо как PH-, либо как SH-реагенты.

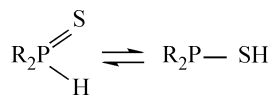


Схема 2

Поэтому основной задачей данной работы было также изучение строения и реакционной способности фосфинсульфида **2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS 25, УФ спектры — на спектрометре UV/VIS Perkin Elmer Lambda 35. Спектры ЯМР ¹H, ¹³C, ³¹P получены на спектрометре Bruker DPX-400 (400,13, 101,61 и 161,98 МГц соответственно) в CDCl₃, внутренний стандарт — ГМДС, внешний — 85%-я H₃PO₄ (для ³¹P). Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (ω/2θ-сканирование, MoK_α-излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре.

Бис{[2-(4-*tert*-бутил)фен]этил}фосфинсульфид был получен по схеме 3, включающей генерирование из красного фосфора и водного гидроксида калия фосфина, его селективное присоединение к 4-*tert*-бутилстиролу и окисление образующего бис{[2-(4-*tert*-бутил)фен]этил}фосфина элементарной серой в соответствующий фосфинсульфид **2**.

Фосфин в виде фосфино-водородной смеси получали в отдельной колбе. К суспензии 15 г красного фосфора в 50 мл толуола, нагретой до 70—75 °С, добавляли по каплям 50 г 50%-го водного раствора KOH. [Трофимов Б.А., Гусарова Н.К., Мальшиева С.Ф. и др. // Журн. общ. химии. — 2005. — 75, № 5. — С. 724.]

К насыщенной фосфином смеси 10 г KOH, 50 мл ДМСО и 1,5 мл воды добавляли при 70—75 °С по каплям в течение 1,5 ч раствор 8,3 г 4-*tert*-бутилстирола в 10 мл ДМСО при постоян-

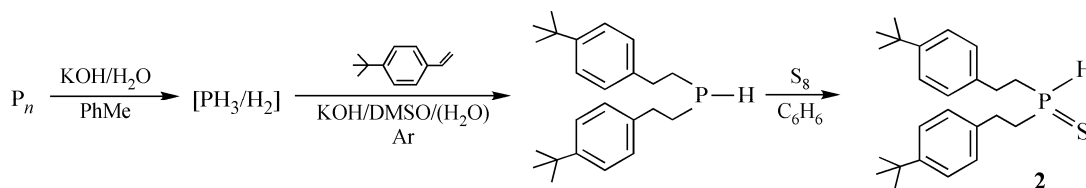


Схема 3

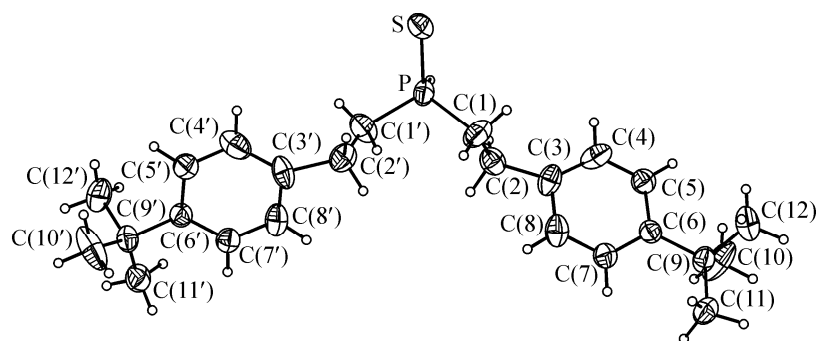


Рис. 1. Обозначения атомов в молекуле фосфинсульфида **2** ($C_{24}H_{35}PS$)

ном барботировании фосфина. Подачу фосфина прекратили, смесь перемешивали (70—75 °С) еще 15 мин, охладили до комнатной температуры, разбавили водой (70 мл), экстрагировали толуолом (100 мл), толуольный экстракт промыли водой (3×20 мл), сушили поташом, добавили 0,83 г элементной серы и перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Толуол удалили, осадок растворили в 50 мл диэтилового эфира, фильтровали, растворитель удалили, остаток вакуумировали, получили 9 г (90 %) фосфинсульфида **2**, бесцветные кристаллы, $T_{пл}$ 125—126 °С (гексан). Брутто-формула: $C_{24}H_{35}PS$, $M = 386,57$. Элементный анализ: вычислено, %: С 74,57, Н 9,13, S 8,22, Р 8,01, найдено, %: С 74,37, Н 9,23, S 8,29, Р 8,21. Спектры ЯМР, ($CDCl_3$), δ , м.д. (J , Гц): 1H : 1,28 с (18H, Me), 2,08—2,23 м (4H, CH_2P), 2,85—3,06 м (4H, $CH_2C_6H_4$), 6,47 д (1H, PH, $^1J_{P-H}$ 439,6), 7,11—7,31 м (8H, C_6H_4). ^{13}C : 28,35 ($\underline{CH_2C_6H_4}$), 31,34 (Me), 31,81 д (CH_2P , $^1J_{PC}$ 50,2), 34,43 (\underline{CMe}), 125,64 (C_o , C_6H_4), 127,99 (C_m , C_6H_4), 136,76 д (C_i , C_6H_4 , $^3J_{PC}$ 12,5), 149,64 (C_p , C_6H_4). ^{31}P : 20,47 д ($^1J_{P-H}$ 439,6). ИК спектр, в таблетках KBr, cm^{-1} : 3091, 3055, 3023 ($\nu=CH$ кольца); 2957, 2904, 2864 ($\nu C-H$); 2328 ($\nu P-H$); 1570, 1517 ($\nu C=C$ кольца); 1464, 1443 (δCH_2); 1393, 1363, 1268, (δCH_3); 1144, 1108, 1006, 951, 910, 814 (δCH кольца); 561, 549 ($\nu P=S$). УФ спектр, ацетонитрил, C 0,00045 моль/л, $d=0,1$, 1 см, λ , нм /lg ϵ : 213/4,36; 219/4,37; 224 пл./4,29; 245/1,82; 256/1,81; 263/1,78; 272/1,64.

Рентгеноструктурное исследование фосфинсульфида 2. Основные кристаллографические и экспериментальные данные PCA приведены в [26]. Кристаллическая структура решена прямыми методами и последующими Фурье-синтезами по программе SHELXS-97 [27]. Структура уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по SHELXL-97 [27]. Введена поправка на поглощение. Координаты атомов водорода рассчитаны из геометрических условий, кроме атома H при атоме P, определенного экспериментально. Геометрия молекулы и фрагмент кристаллической структуры фосфинсульфида **2** показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Торсионные углы $PC(1)C(2)C(3)$ 167(2)°, $C(2)C(1)PC(1')$ 36(2)°, $C(1)PC(1')C(2')$ 91(2)°. Двугранный угол между шестичленными циклами 54,1°.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для того чтобы учесть влияние фазового состояния синтезированного бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил} фосфинсульфида **2** на положение его таутомерного равновесия (см. схему 2),

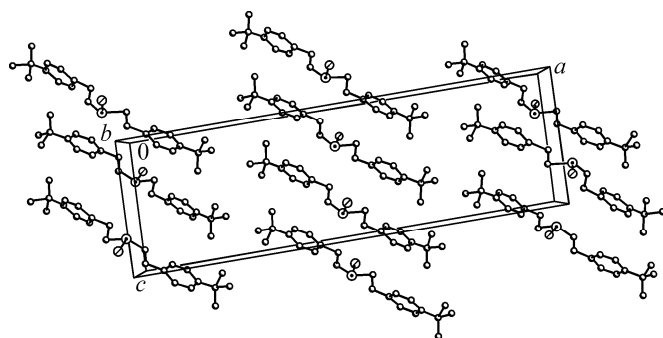
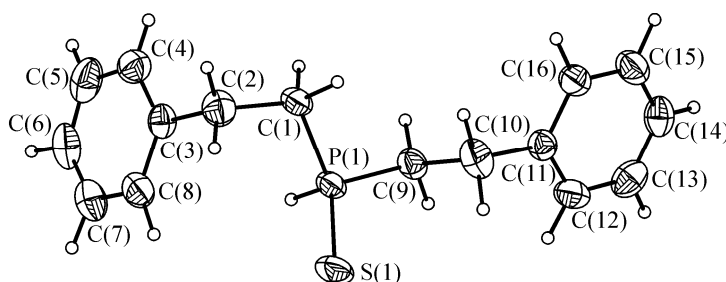


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры фосфинсульфида **2**

Рис. 3. Геометрия молекулы фосфинсульфида **1**



строение фосфинсульфида **2** было изучено как в растворе, так и в монокристалле спектральными методами (ИК, мультядерный ЯМР) и методом РСА.

Анализ данных мультядерной ЯМР спектроскопии для раствора бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил} фосфинсульфида в CDCl₃ показывает, что наиболее информативной (относительно предполагаемого таутомерного равновесия) является область резонанса, отражающая магнитные взаимодействия ядра фосфора ³¹P с его ближайшим окружением (¹H, ¹³C). Так, области резонанса указанных ядер, а также дублеты в спектрах ¹H и ³¹P с прямой константой спин-спинового взаимодействия (¹J 439,6 Гц) однозначно свидетельствуют (в пределах чувствительности метода ЯМР) о том, что в растворе бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил} фосфинсульфид существует в тионной форме. В ИК спектре этого соединения полосы валентных колебаний P=S и P—H групп находятся в области 595 (ν P=S) и 2328 (ν P—H) см⁻¹, что согласуется с известными данными [3]. В УФ спектре бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил} фосфинсульфида присутствуют характерные полосы поглощения бензольного кольца в области 250—280 нм с колебательной структурой с максимумами при 245, 256, 263, 272 нм. Кроме того, наблюдается поглощение в области 200—230 нм с максимумами при 213, 219 нм и плеча при 224 нм, что можно объяснить наложением полос, обусловленных π—π*-переходами как в бензольном кольце, так и в группе P=S.

Строение бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил} фосфинсульфида в кристаллическом состоянии подтверждено данными РСА. Ввиду сильной разупорядоченности большинства атомов молекулы наблюдается отклонение длин связей P=S и P—C относительно средних длин связей в подобных соединениях [3, 28, 29]: P=S 1,96—1,97 Å, P—C 1,81—1,86 Å, а также длины C(1)—C(2), которая существенно короче ординарной связи C—C.

Полученные для монокристалла фосфинсульфида **2** данные РСА свидетельствуют, что в кристаллической фазе атом фосфора в этой молекуле имеет тетраэдрическую координацию, т.е. его таутомерное равновесие так же, как и в растворе, практически исключительно смещено в сторону тионной формы.

Геометрически строение молекулы существенно отличается от незамещенного в ароматическом кольце вторичного фосфинсульфида **1** (рис. 3) [3].

Торсионные углы равны: PC(1)C(2)C(3) 167(2)° для фосфинсульфида **2** (см. рис. 1) (аналогичные значения для фосфинсульфида **1** 69,6° и 177,6°), C(2)C(1)PC(1') 36(2)° (аналогичное значение для фосфинсульфида **1** 175,7°), C(1)PC(1')C(2') 91(2)° (аналогичное значение для **1** 79,0°).

Двугранный угол между шестичленными циклами равен 54,1° фосфинсульфида **2**, в то время как для фосфинсульфида **1** аналогичное значение составляет 75,0°.

На примере реакции фосфинсульфида **2** с ацетиленом получена первая информация о реакционной способности этого вторичного фосфинсульфида. Оказалось, что в сверхосновной

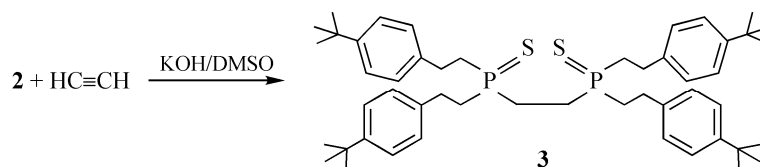


Схема 4

системе КОН—ДМСО фосфинсульфид **2** реагирует с ацетиленом как фосфорцентрированный нуклеофил, образуя диаддукт **3** с выходом 68 %. Реакция протекает в автоклаве под давлением ацетилена (начальное давление 14 атм, остаточное — 11 атм) при 50 °С за 3 ч (схема 4).

ВЫВОДЫ

Таким образом, приведенные данные о строении и свойствах бис{[2-(4-*трет*-бутил)фен]этил}фосфинсульфида, синтезированного из 4-*трет*-бутилстирола, красного фосфора и элементной серы, свидетельствуют о четырехкоординированном окружении атома фосфора в молекуле указанного вторичного фосфинсульфида, а также о перспективности его использования как РН-адденда в органическом синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00562).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parsons A.F., Sharpe D.J., Taylor P. // *Synlett*. – 2005. – N 1. – P. 1 – 3.
2. Leca D., Fensterbank L., Lacôte E. et al. // *Chem. Soc. Rev.* – 2005. – **34**. – P. 858 – 865.
3. Gusarova N.K., Bogdanova M.V., Ivanova N.I. et al. // *Synthesis*. – 2005. – N 18. – P. 3103 – 3107.
4. Arbuzova S.N., Gusarova N.K., Trofimov B.A. // *Arkivoc*. – 2006.
5. Hirai T., Han L.B. // *Org. Lett.* – 2007. – **9**, N 1. – P. 53 – 55.
6. Gusarova N.K., Chernysheva N.A., Yas'ko S.V. et al. // *Synthesis*. – 2008. – N 17. – P. 2743 – 2746.
7. Arbuzova S.N., Gusarova N.K., Bogdanova M.V. et al. // *Mendeleev Commun.* – 2005. – **5**. – P. 183 – 184.
8. Glotova T.E., Dvorko M.Yu., Arbuzova S.N. et al. // *Lett. Org. Chem.* – 2007. – **4**, N 2. – P. 109 – 111.
9. Glotova T.E., Dvorko M.Yu., Gusarova N.K. et al. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* – 2008. – **183**. – P. 1396 – 1401.
10. Well M., Schmutzler R. // *Ibid.* – 1992. – **72**. – P. 171 – 187.
11. Goerlich J.R., Schmutzler R. // *Ibid.* – 1995. – **101**. – P. 213 – 220.
12. Гусарова Н.К., Иванова Н.И., Коновалова Н.А. и др. // *Журн. общ. химии*. – 2007. – **77**, № 3. – С. 444 – 448.
13. Иванова Н.И., Волков П.А., Байкалова Л.В. // *Химия гетероцикл. соед.* – 2008. – № 11. – С. 1576 – 1582.
14. Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Малышева С.Ф. // *Катализ в промышленности*. – 2006. – № 4. – С. 18 – 23.
15. Phan N.T.S., Sluys M. Van Der, Jones Ch.W. // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – **348**, N 6. – P. 609 – 680.
16. Pater J.J.M., Deelman B.-J., Elsevier C. J. // *Ibid.* – N 12, 13. – P. 1447 – 1458.
17. Gibson S.E., Rudd M. // *Ibid.* – 2007. – **349**, N 6. – P. 781 – 796.
18. Gusarova N.K., Malysheva S.F., Kuimov V.A. et al. // *Mendeleev Commun.* – 2008. – **18**. – P. 260 – 261.
19. Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2005. – № 4. – С. 811 – 836.
20. Snee P.T., Somers R.C., Nair G. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2006. – **128**, N 41. – P. 13320 – 13321.
21. Douglas S.F. // *J. Organomet. Chem.* – 2005. – **690**. – P. 2426 – 2438.
22. Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л. // *Рос. хим. журн.* – 2005. – **49**, № 2. – С. 86 – 96.
23. US Pat. 3284543; РЖХим., 1968, 10С, 385П.
24. US Pat. 2005123871; С.А. 2005,143:35058.
25. Кабачник М.И., Мастрюкова Т.А. *Межфазный катализ в фосфорорганической химии*. – М.: УРСС, 2002.
26. C₂₄H₃₅PS, *M* = 386,55, моноклинный, *C*2/*c*, *a* = 33,795(7), *b* = 6,731(1), *c* = 10,547(3) Å, β = 92,24(2)°, *V* = 2397,3(9) Å³, *Z* = 1, *d*_{выч} = 1,07 г·см⁻³, μ = 0,207 мм⁻¹, (2θ)_{макс} = 50,00°, общее число измеренных отражений 2163, независимых отражений 2037, 175 уточняемых параметров, *R* = 0,063 для 1051 отражений с [*F*₀ > 4σ(*F*₀)]. Номер депозита в КБСД — CCDC 713604.
27. Sheldrick G.M., SHELXS-97, SHELXL-97, Programs for Crystal Structure Determination and Refinement, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1997.
28. Li G.Y., Marshall W.J. // *Organometallics*. – 2002. – **21**. – P. 590 – 591.
29. Uhlig F., Herrmann E., Schadler D. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1993. – **619**. – P. 1962 – 1965.